云 南 植 物 研 究　1998; **20**(1): 123～125
Acta Botanica Yunnanica

金平哥纳香种子的化学成分*

穆 青[1] 李朝明[1] 孙汉董[1] 郑惠兰[2] 陶国达[2]

([1] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

([2] 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

The Chemical Constituents of Goniothalamus leiocarpus

MU Qing[1] LI Chao-Ming[1] SUN Han-Dong[1]
ZHEN Hui-Lan[2] TAO Guo-Da[2]

([1]*Laboratory Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Scienes,* Kunming 650204)

([2]*Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, The Chinese Academy of Sciences,* Yunnan Mengla 666303)

Key words　Annonaceae, *Goniothalamus leiocarpus,* Annonaceous acetogenins

关键词　番荔枝科, 金平哥纳香, 番荔枝内酯

分类号　Q946

金平哥纳香(*Goniothalamus leiocarpus*)为番荔枝科植物。乔木, 高 5 m, 产于云南南部, 海拔 1 000～1 600 m 山地林中, 其化学成分未见报道。为寻找抗癌活性成分, 我们对该植物种子进行了化学成分分析, 从中分到 4 个有抗癌活性的番荔枝内酯(acetogenins)类化合物, 和 1 个苯乙烯内酯化合物。

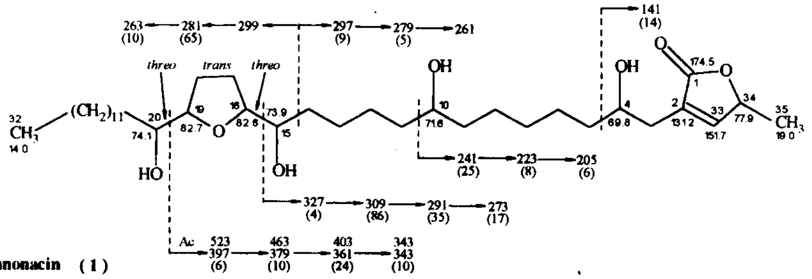
经风干粉碎的 80 g 金平哥纳香种仁, 用石油醚脱脂, 然后用乙醇于室温下浸提, 得乙醇提取物 22 g, 经硅胶柱层析, 依次用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 收集流份。GL-1 (乙酸乙酯-石油醚 3:7) 流份得化合物 **5** (4 985 mg); GL- 27(乙酸乙酯-石油醚 4:6) 流份得化合物 **4** (30 mg); GL-32 (乙酸乙酯-石油醚 4:6) 流份得化合物 **3** (323 mg); GL-43 (乙酸乙酯-石油醚 1: 1) 流份得化合物 **2** (50 mg); GL-60 (乙酸乙酯-石油醚 7:3) 流份得化合物 **1** (1136 mg)。

Annonacin (GL-60) (1)　白色无定形固体 $C_{35}H_{64}O_7$, FAB-MS(m / z): 595[M-1]; IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3400, 1730, 1110, 1060, 提示该化合物可能属于 acetogenins 类化合物。乙酰化物的 EI-MS(m / z): 765, 705, 645, 585; ^{1}H NMR ($CDCl_3$)δ: 0.83(3H, t, J=6.5 Hz, 32-CH_3), 1.39(3H, d , J=7.0 Hz, 35-H), 3.36(2H, m, 15-H, 20-H), 3.54(1H, m, 10-H), 3.75(3H, m, 4H, 16-H, 19-H), 5.01(1H, dq, J=1.0, 7.0 Hz, 34-H), 7.16(1H, d, J=1.0 Hz, 33-H); ^{13}C NMR 化学位移见图。上述光谱数据表明, 该化合物分子中, 存在 1 个 α,β-不饱和 γ-内酯 , 4 个羟基和 1 个长的脂肪链, 1 个四氢呋喃环。4 个羟基和呋喃环位置借助 EI-MS 的裂片峰 (见图) 得到确证。仔细研究上述光谱数据, 发现该化合物结构与 annonacin 相同 (Rurpprecht *et al,* 1990)。

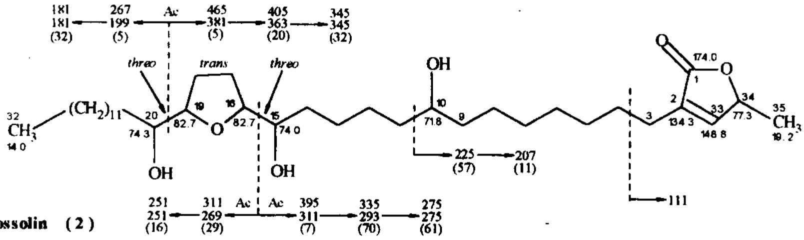
Corossoline (GL-43) (2)　白色无定形固体 . $[\alpha]_D^{25}$+19 ° (c 0.2, MeOH), $C_{35}H_{64}O_6$, FAB-MS(m / z) 581[M+1]; IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3400, 1730, 1120, 提示可能属 acetogenins 类化物. FAB-MS(m / z): 581$[M+1]^+$, 563$[MH-H_2O]^+$, 545$[MH-2H_2O]^+$, 527$[MH-3H_2O]^+$, 乙酰化物的 EI-MS(m / e), 707, 647, 587, 527. 其余

* 云南省自然科学基金资助及中科院昆明植物研究所植物化学开放实验室资金资助

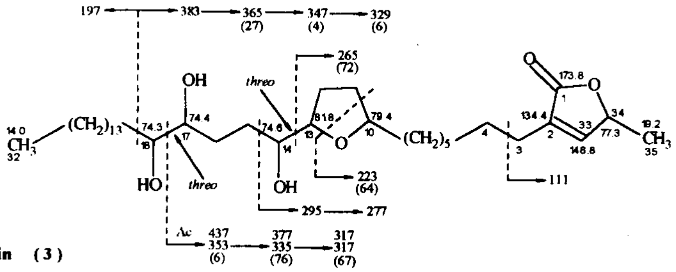
1997-03-20 收稿, 1997-06-05 接受发表



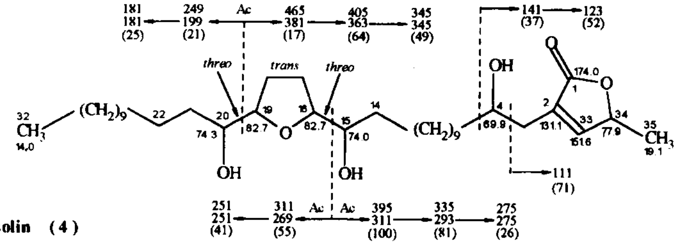
annonacin (1)



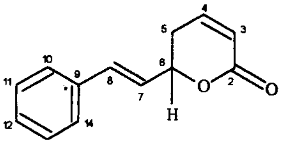
corossolin (2)



gigantriocin (3)



murisolin (4)



goniothalamin (5)

主要裂片峰和^{13}C NMR 化学位移值见图。^1H NMR ($CDCl_3$)δ: 0.84(3H, t, J = 6.5 Hz, 32–CH_3), 1.37(3H, d, J = 7.0 Hz, 35–H), 3.36(2H, m, 15–H, 20–H), 3.60(1H, m, 10–H), 3.76(2H, m, 16–H,19–H), 4.96(1H, dq, J = 1.0, 7.0 Hz, 34–H), 6.95(1H, d, J = 1.0 Hz, 33–H)。上述光谱数据与 corossoline 一致(Myint, 1991)。

Gigantriocin(GL–32) (3) mp 69～71℃, $[\alpha]_D^{25}$+18° ($CHCl_3$), $C_{35}H_{64}O_6$, FAB–MS(m / e)579[M–1]; $IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3350, 1740, 1110, 1080, 1020, 提示可能是 acetogenins 类化合物. EI–MS(m / z): 581$[M+1]^+$, 563$[MH-H_2O]^+$, 545$[MH-2H_2O]^+$, 527 $[MH-3H_2O]^+$, 乙酰化物的 EI–MS(m / e), 707, 647, 587, 527。其余主要裂片峰和^{13}C NMR 化学位移值见图。^1H NMR ($CDCl_3$)δ: 0.85(3H, t, J = 6.5 Hz, 32–CH_3), 1.38(3H, d, J = 7.0 Hz, 35–CH_3), 3.40(3H, m, 14–H, 17–H, 18–H), 3.77(2H, m, 10–H, 13–H), 5.03(1H, dq, J = 1.0, 7.0 Hz, 34–H), 6.96(1H, s, 33–H)。上述光谱数据与 gigantriocin 一致 (Fang *et al*, 1991)。

Murisolin(GL–27) (4) 白色针晶 $C_{35}H_{64}O_6$, FAB–MS(m / z): 579$[M-1]^+$, $IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3420, 1740, 1195, 1115, 1107, MS(m / e): 581 $[MH]^+$, 提示可能是 acetogenins 类化合物. EI–MS(m / z): 581$[M+1]^+$, 563$[MH-H_2O]^+$, 545 $[MH-2H_2O]^+$, 527$[MH-3H_2O]^+$, 乙酰化物的 EI–MS(m / e), 707, 647, 587, 527. 其余主要裂片峰和^{13}C NMR 化学位移值见图。^1H NMR ($CDCl_3$)δ: 0.85(3H, t, J = 6.5 Hz, 32–CH_3), 1.39(3H, d, J = 7.0 Hz, 35–CH_3), 3.37(2H, m, 15–H, 20–H), 3.78(3H, m, 4–H, 16–H, 19–H), 5.03(1H, dq, J = 1.0, 7.0 Hz, 34–H), 7.16(1H, d, J = 1.0 Hz, 33–H)。光谱数据与 murisolin 一致 (Myint *et al*, 1990)。

Goniothalamin (GL–1) (5) 白色结晶 $C_{13}H_{12}O_2$, 200$[M]^+$, mp 85℃, $[\alpha]_D^{25}$+170° (c 1.38, $CHCl_3$). $IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 1710, 1660, 1240, 970, 提示有一不饱和 δ 内酯部分。 IR 1570, 1485, 770 提示有苯乙烯基团。在^1H NMR 谱中观察到 δ7.30 (5H, Ar–H), δ6.68(1H, dd, J = 15, 1.0 Hz, 烯质子), δ6.21(1H, dd, J = 15.7, 6.0 Hz, 烯质子), 证明苯乙烯基存在。另外, 在^1H NMR 谱中还观察到 δ6.05(1H, dt, J = 9.6, 1.7Hz, 烯质子), δ6.85(1H, dt, J = 9.6, 4.2Hz, 烯质子), δ2.45(2H, m, 丙烯亚甲基质子 5–H), δ5.08(1H, m,内酯环中连氧碳上质子, 6–H), 证明不饱和 δ 内酯环的存在。^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ163.9 (s, C = O), 121.6(d, C–3), 144.8(d, C–4), 29.9(t, C–5), 77.9(d, 6–H), 125.8(d, C–7), 133.1(d, C–8), 135.8(s, C–9), 126.8(d, C–10), 128.7(d, C–11), 128.2(d, C–12), 128.7(d, C–13), 126.8(d, C–14). 仔细研究所有光谱数据, 该化合物与 goniothalamin 完全一致(Jewers *et al*, 1972; Saw *et al*, 1987)。

参 考 文 献

Fang X P, Rupprecht J K, Alkofahi A *et al.* 1991. Gigantetrocin and gigantriocin: two novel bioactive annonaceous acetogenins from *Goniothalamus giganteus*, *Heterocycles*, **32** (1): 11

Jewers K, Davis J B, Douga J *et al*, 1972. Goniothalamin and its distribution in four *Goniothalamus species*. *Phytochemistry*, **11:** 2025～2030

Myint S H, Laurens A, Hocquemiler R *et al*, 1990. Murisolin: A new cytoxic mono–tetrahydrofuran–γ–lactone from *Annona muricata*. *Heterocycles*, **31**(5): 861

Myint S H, Laurens A, Hocquemiller R *et al*, 1991. Corossolone et corossoline, deux nouvelles γ– lactone mono–tetrahydrofuranniques cytotoxiques. *Can J Chem*, **69:** 8

Rupprecht J K, Hui Y H, Mclauhlin J L, 1990. Annonaceous acetogenins: A review. *J Nat Prod*, **53** (2): 237

Sam T W, Chew S Y, Matsjeh S *et al*, 1987. Goniothalamin oxide: A embryotoxic compound from *Goniothalamus macrophyllus* (Annonaceae). *Tetrahedron Letters*, **28**(22): 2541～2544